

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: S200333018

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

水作溶剂的不对称转移氢化及

手性环状 ONNO-型四齿配体的设计合成和应用

Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water and the Designed
Synthesis and Application of Chiral Cyclic ONNO-Type Ligand

邢 雁

指导教师姓名: 高 景 星 教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2 0 0 6 年 7 月

论文答辩时间: 2 0 0 6 年 7 月

学位授予日期: 2 0 0 6 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

Master Dissertation

**Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water
and the Designed Synthesis and Application of
Chiral Cyclic ONNO-Type Ligand**

Yan Xing

Supervisor

Prof. Jingxing Gao

Department of Chemistry, Xiamen University,

Xiamen, 361005

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘要(中文)	I
摘要(英文)	II
第一章 水溶剂中不对称催化反应综述	1
1.1 引言	1
1.2 不对称催化合成	2
1.3 不对称催化的绿色化学	4
1.4 水溶性手性配体的研究进展	6
1.4.1 引入 SO_3^- 基团的水溶性膦配体	6
1.4.2 引入磷酸基团的水溶性手性配体	9
1.4.3 含羟基的水溶性手性配体	10
1.4.4 引入多醚链的水溶性手性配体	11
1.4.5 其它水溶性手性配体	12
1.4.5.1 水溶性联吡啶配体	12
1.4.5.2 引入铵盐的水溶性手性配体	12
1.4.5.3 胺基水溶性手性配体	13
1.4.6 固载化水溶性手性配体	14
1.5 水相中不对称转移氢化	14
1.6 水相催化的国内研究状况	16
1.7 本论文研究的目的意义和内容	16
参考文献	18
第二章 水溶剂中手性 PNNP 配体/铈体系催化芳香酮的不对称转移氢化	23
2.1 引言	23
2.2 实验条件	24
2.2.1 试剂	24
2.2.2 仪器	26
2.2.3 实验步骤	26
2.2.3.1 邻二苯基膦苯甲醛的合成	26

2.2.3.2	手性双亚胺双膦配体的合成	28
2.2.3.3	手性双胺双膦配体的合成	28
2.2.3.4	金属络合物的合成	29
2.2.3.4.1	$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 的合成	29
2.2.3.4.2	$[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2$ 的合成	29
2.2.3.4.3	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 的合成	29
2.2.3.5	不对称转移催化氢化实验	29
2.3	芳香酮不对称转移氢化	29
2.3.1	不同金属中心对反应性能的影响	30
2.3.2	手性配体的影响	30
2.3.3	反应温度的影响	32
2.3.4	甲酸钠添加量的影响	33
2.3.5	底物用量的影响	34
2.3.6	其他芳香酮的不对称转移氢化	34
2.3.6.1	不同烷基基团的影响	35
2.3.6.2	芳香酮苯环上不同取代基对氢化性能的影响	35
2.4	水相中不对称转移氢化的局限性	36
2.5	小结	37
	参考文献	39
第三章	手性环状 ONNO-型四齿配体的设计合成与表征	42
3.1	引言	42
3.2	实验条件	45
3.2.1	试剂	45
3.2.2	仪器	45
3.3	手性环状 ONNO-型四齿配体的合成及表征	46
3.3.1	1,3-双(2-甲酰基苯氧基)-2-丙醇的合成与表征	46
3.3.2	手性环状 ONNO-型四齿配体的合成与表征	46
3.4	小结	48
	参考文献	49

第四章 新型手性环状 ONNO-型四齿配体在不对称催化中的应用	50
4.1 引言	50
4.2 实验条件	52
4.2.1 试剂.....	52
4.2.2 仪器.....	53
4.2.3 催化实验.....	53
4.3 苯丙酮不对称转移氢化结果与讨论	53
4.3.1 中心金属的筛选.....	53
4.3.2 碱添加量的影响.....	54
4.3.3 反应温度的影响.....	55
4.3.4 反应时间的影响.....	55
4.4 其它芳香酮的氢化	56
4.4.1 不同苯基烷基酮的不对称转移氢化.....	56
4.4.2 苯环含取代基的芳香酮的不对称转移氢化.....	57
4.5 小结	58
参考文献	60
附录一 合成手性环状 ONNO-型配体的 IR 谱	63
附录二 合成手性环状 ONNO-型配体的 MS 谱	64
附录三 合成手性环状 ONNO-型配体的 NMR 谱	65
附录四 产物手性醇的的气相色谱分析	69
硕士期间发表论文情况	73
致谢	74

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	II
Chapter 1 General Interoduction of Catalytic Asymmetric Synthesis in Water	1
1.1 Forward	1
1.2 Catalytic Asymmetric Synthesis	2
1.3 The Green Chemistry of Asymmetric Catalysis	4
1.4 The Development of the Water-Soluble Chiral Ligands	6
1.4.1 Water Soluble Phospho-Ligand with SO_3^- Group	6
1.4.2 Water Soluble Chiral Ligand with Phosphate Group	9
1.4.3 Water Soluble Chiral Ligand with OH Group	10
1.4.4 Water Soluble Chiral Ligand with Ether Group	11
1.4.5 Other Class of Water Soluble Chiral Ligand	12
1.4.5.1 Water Soluble Chiral Ligand with Pyridine	12
1.4.5.2 Water Soluble Chiral Ligand by NH_4^+ Group	12
1.4.5.3 Water Soluble Chiral Ligand by NH Group	13
1.4.6 Supported Water Soluble Chiral Ligand	14
1.5 Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water	14
1.6 Development of Domestic in Aqueous Phase Catalysis	16
1.7 The Objectives and Outline of the Thesis	16
References	18
Chapter 2 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral PNNP Ligand / Ir System in Water	23
2.1 Introduction	23
2.2 The Conditions of the Experiments	24
2.2.1 Reagents	24
2.2.2 Instruments	26
2.2.3 Catalytic Experiments	26

2.2.3.1	The Synthesis of Chiral 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde	26
2.2.3.2	The Synthesis of Chiral $C_6P_2N_2$ Ligand	28
2.2.3.3	The Synthesis of Chiral $C_6P_2(NH)_2$ Ligand	28
2.2.3.4	The Synthesis and Characterization of the Metal Complexes.....	29
2.2.3.4.1	The Synthesis of $Ru(DMSO)_4Cl_2$	29
2.2.3.4.2	The Synthesis of $[IrHCl_2(COD)]_2$	29
2.2.3.4.3	The Synthesis of $[Ir(COD)Cl]_2$	29
2.2.3.5	Procedure of Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water.....	29
2.3	Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones.....	29
2.3.1	Influence of Various Metal Complexes.....	30
2.3.2	Influence of Chiral Ligands.....	30
2.3.3	Influence of Temperature.....	31
2.3.4	Influence of Addition of $HCOONa$	33
2.3.5	Influence of Molecular Ratio of Ketone to Catalyst	34
2.3.6	Asymmetric Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones	34
2.3.6.1	Influence of Alkyl Groups.....	35
2.3.6.2	Influence of Various Substituted Group on Benzene-Ring.....	35
2.4	Disadvantage of Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water	36
2.5	Conclusion	37
References	39
Chapter 3	The Designed Synthesis and Characteration of Chiral cyclic	
	ONNO-Type Ligand	42
3.1	Introduction	42
3.2	Experimental Conditions.....	45
3.2.1	Reagents	45
3.2.2	Instruments	46
3.3	The Synthesis and Characteration of Chiral Cyclic ONNO-Type Ligand	46
3.3.1	The Synthesis and Characteration of 1,3-bis(2-formylphenoxy)-2-propanol ...	46
3.3.2	The Synthesis and Characteration of Chiral Cyclic ONNO-Type Ligand	46
3.4	Conclusion	48

References	49
Chapter 4 Asymmetric Transfer Hydrogenation by Chiral Cyclic ONNO-type Ligand	50
4.1 Introduction	52
4.2 Experimental Conditions	52
4.2.1 Reagents	53
4.2.2 Instruments	53
4.2.3 Catalytic Experiment	53
4.3 Results and Discussion of Asymmetric Transfer Hydrogenation of Propiophenone	53
4.3.1 Selection of Metal Complexes	53
4.3.2 Influence of Addition of KOH	54
4.3.3 Influence of Temperature.....	55
4.3.4 Influence of Reaction Time	55
4.4 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones	56
4.4.1 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Different Alkyl Groups.....	56
4.4.2 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Different Substituted Group on Phenyl-Group	57
4.5 Conclusion	58
References	60
Appendix 1 The IR Spectra for Synthesis of Chiral ONNO Ligands	63
Appendix 2 The MS Spectra for Synthesis of Chiral ONNO Ligands	64
Appendix 3 The NMR Spectra for Synthesis of Chiral ONNO Ligands	65
Appendix 4 GC Analysis for Chiral Alcohol Products	69
List of Publications	73
Acknowledgments	74

摘 要

本论文分为两部分。

第一部分是有关手性双胺双膦配体在水溶剂中进行不对称转移氢化的研究。

手性芳香醇在制药工业有重要的应用。因而，从芳香酮的对映选择性氢化制备相应的手性醇受到了人们的极大关注。其中，一个特别有用的方法是用不同的手性配体制备的手性金属络合物催化剂，采用 $i\text{-PrOH}$ 或 $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ 为氢源，实现酮的不对称转移氢化。但这些体系使用的溶剂大都是有毒有害的，污染了环境。在应用替代有机溶剂的绿色合成的情况下，无疑地，水是最优秀的溶剂。因此，本论文开展了用手性双胺双膦配体在水溶剂中对芳香酮底物的不对称转移氢化的研究。结果表明：以水作溶剂， HCOONa 为氢源，反应温度为 60°C 时，该催化体系可以将苯丙酮不对称转移加氢，得到手性 1-苯基-1-丙醇，其转化率可达到 99.5%，对映选择性高达 87.7% e.e.，即使在酮底物与催化剂的摩尔比(S/C) 高达 8000/1，其转化率和对映选择性仍可达到 88% 和 84.5% e.e.。当该催化体系加入表面活性剂 PPNCI 时，可将多种芳香酮底物进行不对称还原，转化率和对映选择性最高可达 99% 和 98% e.e.。

第二部分描述了新的手性环状 ONNO-型配体的设计合成、表征和在不对称转移氢化反应中的应用。

手性配体在不对称催化的领域起着重要的作用。与开链的手性配体较之，环状的手性配体具有几项优点。它们将显示丰富的配位化学性能和在催化反应中显示好的选择性。本论文研究通过水杨醛与环氧氯丙烷的缩合反应，合成了 1,3-双(2-甲酰基苯氧基)-2-丙醇，进而与手性二胺缩合，制备了新的手性环状 ONNO 配体；并经 IR、NMR、MS 和 CD 谱进行了充分表征。催化研究表明，手性环状 ONNO 配体/ $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2$ 体系是多种芳香酮不对称还原的有效催化剂。当用苯基异丁基酮为底物时，生成相应手性醇的产量和对映选择性分别达到 94.4% 和 91.5% e.e.。

关键字： 手性双胺双膦配体；水溶性；不对称转移氢化；芳香酮； 手性环状配体

Abstract

The thesis is made of two parts.

The first part describes highly efficient chiral PNNP ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in water.

Chiral aromatic alcohols have important applications on pharmaceutical industry. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones is an attractive method for the preparation of optically active alcohols. Amongst a particularly useful method is asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by metal complexes associated with various chiral ligands and using *i*-PrOH or HCOOH/Et₃N as hydrogen source. However these organic solvents are harmful to the environment. In the context of using alternative solvents for green synthesis, water is certainly the most outstanding solvent. This dissertation focuses on the studies of asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketone catalyzed by chiral PNNP-type ligand/metal complex in water. The experimental results indicate that chiral PNNP/[IrHCl₂(COD)]₂ system is an excellent catalytic precursor for asymmetric transfer hydrogenation of propiophenone using HCOONa as hydrogen source in water at 60 °C, leading to the chiral 1-phenyl-1-propanol in up to 99.5 % yield and 87.7 % e.e.. Even the molecular ratio of ketone to catalyst (S/C) is up to 8000: 1, 88 % yield and 84.5 % e.e. are still obtained. For enantioselective reduction of the other aromatic ketones, when PPNCI as surfactant was added, the catalytic system gives high activity and enantioselectivity in up to 99 % yield and 98 % e.e., respectively.

The second part of this thesis focuses on designed synthesis, characterization of new chiral cyclic ONNO-type ligand and application in asymmetric hydrogenation.

Chiral ligands display a crucial role in asymmetric catalysis. Chiral cyclic ligand will offer several advantages over chiral open-chain ligands. They can provide rich coordination chemistry and good selectivity in catalytic reaction. This work has synthesized new chiral cyclic ONNO-type ligand by condensation of salicylaldehyde and epichlorohydrin to give 1,3-bis(2-formylphenoxy)-2-propanol, which further reacts with chiral diamine. The chiral cyclic ONNO-type ligands have been fully characterized by IR, NMR, MS and CD spectra. Catalytic studies showed that chiral cyclic ONNO-type ligands/[IrHCl₂(COD)]₂ systems were effective catalysts for enantioselective reduction of various aromatic ketones, for reduction of isobutyrophenone, leading to the corresponding optical alcohols in up to 94.4 % yield and 91.5 % e.e..

Key words: Chiral PNNP ligand; Asymmetric transfer hydrogenation; Water-soluble; Chiral cyclic ligand

第一章 水溶剂中不对称催化还原反应综述

1.1 引言

化学工业是我国的支柱产业之一。石油化工、煤化工、生物化工、精细化工及医药工业等生产领域与人类的衣、食、住、行及文化需求等各个方面有着紧密的联系。可以说化学与化学工程科学的成果和其知识的应用,创造了无数的新产品,进入每一个普通家庭的生活,使我们的衣食住行各个方面受益匪浅。如化学药物对人们防病祛疾、延年益寿及高质量生活起到了巨大作用。但另一方面来看,随着化学品的大量生产和广泛应用,给人类本来绿色和平的生态环境带来了危害。近年来,化学工业向大气、水和土壤等排放了大量有毒有害的物质。以美国为例,1993年仅按365种有毒物质排放估算,化学工业的排放量为136万吨。1992年美国化学工业用于环保的费用高达1152亿美元,清理已污染地区花去了7000亿美元^[1]。人类为先污染后治理的作法付出了惨重的代价,而且有些污染是很难彻底根治的,如气候变暖、臭氧层破坏、重金属和农药在环境介质间的传递等等^[2]。特别是20世纪以来,虽然人们不断地改进生产过程和开发新的产品,但是仍然在不断地遭受工业生产破坏大自然环境的惩罚,而且形成了恶性循环,越陷越深。为解决这个问题,联合国从1985年以来多次召开会议研究对策,美、欧、日等国家和地区都在分别研究各自的改进方案。并且联合国在1991年提供了资助“研究具有取代意义的合成路线以防止污染”的模型研究计划,奖励在研究合成化学品的同时进行消除污染的研究,由此开始建立了绿色化学的概念^[3]。

绿色化学又称环境无害化学(Environmmentally Renign Chemistry)、环境友好化学(Environmmentally Friend Chemistry)或清洁化学(Clean Chemistry)。绿色化学作为一门学科最早出现在90年代初,旨在发展新的技术、避免和减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用和有害的产物、副产物等的产生^[4]。

美国绿色化学计划执行主席Anastas等人^[5]于1998年总结提出了绿色化学的十二原则逐渐成为人们判断绿色化学途径的标准。即:

(1) 防止污染优于污染治理——防止产生废弃物,从源头制止污染,而不是在末端治理污染;

- (2) 提高原子经济性——合成方法应具“原子经济性”，即尽量使参加过程的原子都进入最终产物；
- (3) 无害化学合成——在合成中尽量不使用和产生对人类健康和环境有毒有害的物质，减少有危害的合成反应；
- (4) 设计安全化学品——设计具有高使用效益、低环境毒性的化学产品；
- (5) 采用安全的溶剂和助剂——尽量不用溶剂或使用环境友好溶剂等；
- (6) 提高能源经济性——生产过程应该在温和的温度和压力下进行，使能耗最低，高效率地使用能量；
- (7) 利用可再生资源合成化学品——尽量采用可再生的原料，特别是用生物质代替石油和煤等矿物原料；
- (8) 减少衍生物——尽量减少副产品；
- (9) 采用高选择性的催化剂；
- (10) 设计可降解化学品——化学产品在使用完后应能降解成无害的物质并且能进入自然生态循环；
- (11) 预防污染的现场实时分析——发展实时分析技术，以便监控有害物质的形成；
- (12) 防止生产事故的安全工艺——选择合适的参加化学过程的物质及生产工艺，尽量减少发生意外事故的风险。

绿色化学主要研究用某种技术和方法去减少那些对人类健康、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用，同时也要在生产过程中不产生有害的副产物、废物。从环境观点看，它是从源头上减少污染和消除污染；从经济观点看，它是合理利用资源和能源，降低生产成本。随着环境保护压力的增大和社会经济可持续稳定发展的要求，绿色化学作为化学和化学工业发展的方向越来越多地受到各国政府、学术界和企业的重视。同时，随着绿色与可持续化学 (Green and Sustainable Chemistry) 概念的提出，人们把精力越来越多地投向环境友好的绿色合成方法的研究^[6]。

1.2 不对称催化合成

21 世纪将是手性化合物大显身手的时代，在近年来这一爆炸式发展的领域中，许多机遇和挑战来自药物领域^[7]。科学家已越来越清楚地认识到外消旋药物中错误的对映异构体是一种“药物污染”，它的毒副作用可能比医药上有活性的对映异

构体的疗效要大得多。一个引人瞩目的例子是应用反应停(Thalidomide, 图 1-1)作为镇定剂引发的悲剧。最初上市的药物为外消旋体, 其(*R*)-异构体是孕妇的镇静剂, 人们曾认为其中不起药效的(*S*)-异构体仅仅是生理惰性的, 但后来发现这种“惰性”的(*S*)-异构体导致胎儿发生畸变, 其致命的副作用曾在欧洲引起轩然大波^[8]。

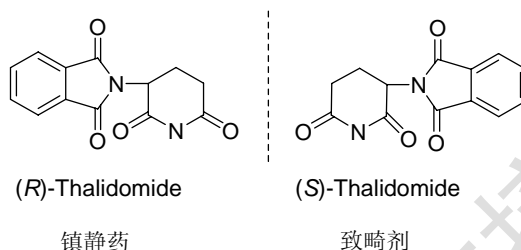


图 1-1 Thalidomide 对映体

“反应停”事件引起各国的高度重视。欧洲、美国和日本的药政部门均做出相应的规定; 对于具有手性因素的药物, 必须对不同的异构体分别给出药理、毒性数据, 并倾向于以单一异构体出售。由此在国外引发了手性药物开发的热潮。世界手性药物的销售额一直保持持续的增长。据最新统计结果表明, 1999 年世界药品销售总额为 3600 亿美元, 其中手性药物约为 1178 亿美元, 占药品总额的 32.7 %; 2002 年世界手性药物约为 1519 亿美元, 比 1999 年约增加 24 %, 到 2005 年手性药物的销售总额将达到约 1719 亿美元^[9]。手性工业的税收总额也在逐年增加, 预计到 2009 年时将达到约 150 亿美元^[10]。北美、日本和欧共体都将在今后的几年里上市一大批单一对映体的手性药物。

目前, 世界众多制药公司正在研究的千余种新药, 其中 70 % 具有手性。手性药物的一对对映体作为两个独立的化学实体进行药效学、毒理学、药物动力学研究, 并以单一异构体形式用于临床, 逐渐成为手性药物发展不可逆转的趋势。在以获得手性物质为目的的研究正成为有机化学家最前沿、最活跃、也是最具有挑战性的热点领域之一。

由于单一对映体的合成比较困难, 加之过去人们对光学活性异构体的生理效应的认识还不够深刻, 导致目前仍有数以百计的重要西药在以外消旋体的形式出售。因此, 如何获得一种特定构型的光学纯异构体及其高效药物已经成为化学家们所面临的一个具有挑战性的任务^[4]。

目前获得单一对映体分子的途径很多,如从天然产物中提取单一对映体、酶催化法以及不对称合成法等。其中,不对称合成法具有明显的优越性,它开辟了从非手性物质人工合成手性产物的新途径,引起了人们的重视。所谓不对称合成法^[11],即在反应的底物分子中有一个非手性(潜手性)单元,在反应物作用下转化成产物中的手性单元,得到的对映体是不等量的。这里所说的反应物包括手性晶面、圆偏振光、手性溶剂或手性催化剂;手性单元则可以是手性中心、手性轴或手性面。

以化学手段获得光学活性物质主要有三种方法:外消旋化合物的手性拆分、化学计量的不对称诱导和不对称催化合成。其中,外消旋化合物的手性拆分,过程繁琐冗长,耗费时间,而且,产物中有一半是无用的;化学计量的不对称诱导要求引入手性基团,从而控制反应的对映选择性,因此需要大量的手性试剂,且操作比较繁琐;而不对称催化则是一个手性增值的过程,即仅用少量的催化剂就可将大量的潜手性底物对映选择性地转化为特定构型的产物。这种方法既避免了用一般合成法得到的外消旋体的繁琐拆分,又不像化学计量不对称诱导合成那样需要大量手性试剂。因而,不对称催化合成是人工合成旋光性产物的最有效手段之一^[12]。

1.3 不对称催化的绿色化学

近几十年来,均相不对称催化反应的研究取得了巨大的成就。各种类型的均相催化反应都得到了极大的发展。然而,一般来说,均相催化剂的所有中心金属原子在反应过程中都能够参与构成活性中心,因而具有高活性、高选择性,使反应能够在温和的条件下进行;催化剂具有确定均一的结构,制备重复性好;由于反应在液相中进行,不存在扩散传质问题,同时传热也容易解决等。但是,在均相催化反应中,催化剂、反应物以及手性产物都溶解在有机溶剂中,因此反应结束后产物的分离给工业生产带来了困难,特别是对高沸点产品的均相催化过程,显得尤为突出。另外,由于所用的催化剂大多是贵金属,因此,均相催化剂的分离回收一直是催化剂研究领域的一个热点。人们尝试通过高分子锚定,无机载体固定及液相担载等方法实现均相催化的多相化,从而解决催化剂与产品的难分离问题。但仍存在许多问题未获得完全解决,例如,贵金属的脱落问题;均相催化剂多相化后,带来的多相催化反应中常遇到的扩散控制问题;在催化剂制备上可能丧失均相催化剂制备重复性好的特点^[13]。因此均相催化剂在工业上的应用

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库